

Priority Applications (No Type Date): JP 94155862 A 19940707

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 8020870 A 6 C23C-016/18

JP 2800686 B2 5 C23C-016/18 Previous Publ. patent JP 8020870

Abstract (Basic): JP 8020870 A

Platinum generated by the decomposed vapour of an organic platinum cpd. is accumulated on a substrate to form a platinum film. The organic cpd. consists of a cpd. of formula (I). The vapour of the organic platinum cpd. is irradiated with light having a wavelength of at least 240 nm to decompose the vapour. See p. 2. In (I), R1 = H, CH3, or -Si(CH3)3. Formation of the ultrapure platinum film comprises:

- (a) dissolving the organic platinum cpd. in an organic solvent to form a soln.;
- (b) heating the soln. and a carrier gas to vapourise the organic platinum cpd.;
- (c) introducing the vapour of the organic platinum cpd. in a film-formation chamber having a substrate; and
- (d) irradiating light at the vapour of the organic platinum cpd.

USE - The method forms the ultrapure platinum film used for a contact or wiring for a semiconductor device.

ADVANTAGE - Irradiating light having a wavelength of at least 240 nm at the organic platinum cpd. disconnects bonding between platinum and a ligand at low temps. without decomposing the ligand. The result deposits platinum at high rate and forms the film at up to 150 deg. C by photodecomposition Metal Organic Chemical Vapour Deposition. The method prevents a deterioration in film purity due to the decomposed ligand to efficiently form te ultrapure platinum film.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-20870

(43)公開日 平成8年(1996)1月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 16/18

C 0 7 F 15/00

F 9155-4H

C 2 3 C 14/06

Z 8939-4K

16/48

H 0 1 L 21/205

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平6-155862

(22)出願日

平成6年(1994)7月7日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 内田 寛人

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 齋 篤

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 佐藤 正光

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

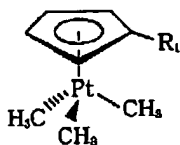
(54)【発明の名称】 高純度プラチナ膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 有機Pt化合物の蒸気を光分解させてPtを基板上に堆積させるPt-MOCVD法により、高純度Pt膜を容易かつ効率的に形成する方法を提供する。

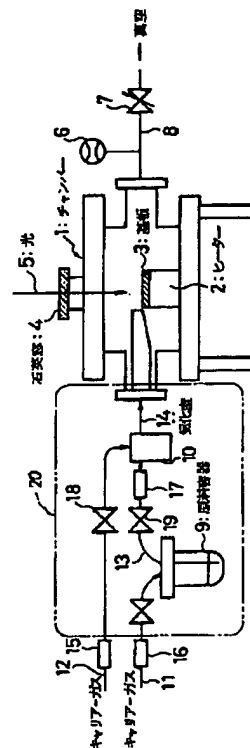
【構成】 下記一般式で表される有機Pt化合物の蒸気に波長240nm以上の光を照射する。

【化5】



(式中、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>又は-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を示す。)

【効果】 本発明に係る有機Pt化合物であれば、従来の光分解MOCVD法に用いられている前記Pt(hfac)<sub>3</sub>に比べて、波長240nmの光照射により配位子を分解させることなく低温で、Ptと配位子間の結合が切断され、高速にPtを析出することができる。

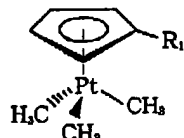


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機プラチナ化合物の蒸気の分解により生じたプラチナを基板上に堆積させてプラチナ膜を形成する方法において、

該有機プラチナ化合物として、下記一般式で表される化合物を用いると共に、該有機プラチナ化合物の蒸気に波長240nm以上の光を照射して該有機プラチナ化合物を分解させることを特徴とする高純度プラチナ膜の形成方法。

## 【化1】



(式中、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>又は-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を示す。)

【請求項2】 請求項1の方法において、有機プラチナ化合物を有機溶媒に溶解した溶液をキャリアーガスと共に加熱することにより該有機プラチナ化合物を気化させ、これにより得られた有機プラチナ化合物の蒸気を、内部に基板を載置した成膜室に導入すると共に、該有機プラチナ化合物の蒸気に光を照射することを特徴とする高純度プラチナ膜の形成方法。

【請求項3】 請求項2の方法において、該有機溶媒がエーテル、脂肪族炭化水素あるいはこれらの混合溶媒であることを特徴とする高純度プラチナ膜の形成方法。

【請求項4】 請求項3の方法において、該有機溶媒がテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグリム、ペンタン、ヘキサン及びヘプタンよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合溶媒であることを特徴とする高純度プラチナ膜の形成方法。

【請求項5】 請求項2ないし4のいずれか1項の方法において、成膜室及び基板の温度が150℃以下であることを特徴とする高純度プラチナ膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高純度プラチナ膜の形成方法に係り、特に、半導体装置のコンタクトや配線等と\*

有機金化合物の化学形態によるレーザーCVD膜中の残留炭素量の変化例

有機金化合物※	光源	膜純度(炭素含有量)(XPS)
Me <sub>2</sub> Au(hfac)	XeCl(308nm)	<1%
Me <sub>2</sub> Au(tfac)	周波数40Hz	15%
Me <sub>2</sub> Au(acac)	パワー密度<5mJ/cm <sup>2</sup>	79%

※ Me : メチル

hfac : ヘキサフルオロアセチルアセトネート

tfac : トリフルオロアセチルアセトネート

acac : アセチルアセトネート

\*して用いられる高純度Pt薄膜を低い反応温度で形成する方法に関する。

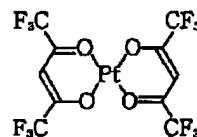
## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体装置のコンタクトや配線等として用いられるPt薄膜は、真空蒸着法、スパッタリング法、熱分解による有機金属化学蒸着法(Metalorganic Chemical Vapor Deposition:以下「MOCVD法」と称す。)により形成されていた。

【0003】 また、光分解MOCVD法によるPtの成膜も試みられており、原料有機Pt化合物としては、下記構造式で表されるPt(hfac)<sub>2</sub>化合物が用いられている(Dan Rooney, D. Negrotti, T. Byassee, D. Macero, and J. Chaiken, J. Electrochem. Soc., 137, 1162-1166(1990))。

## 【0004】

## 【化2】



## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、Pt(hfac)<sub>2</sub>を用いる光分解MOCVD法では、XeCl(308nm)、10Hz、20mJ/cm<sup>2</sup>を用いたレーザー照射では、24%程度の炭素が膜中に残留してしまうことが問題となっていた。

【0006】 一方、有機金化合物の蒸気を波長308nmの光で励起分解して金を析出させる試みはあるが、下記表1に示す如く、有機金化合物の化学形態、並びに、有機金化合物の化学形態と光の波長及び強度との組み合わせにより、得られる膜中不純物量は大きく変化することが報告されている(David Wexler, Jeffrey I. Zink, Lee W. Tutt and Sharon R. Lunt, J. Phys. Chem., 97, 13563-13567(1993))。

## 【0007】

## 【表1】

【0008】 本発明は上記従来の問題点を解決し、有機Pt化合物の蒸気を光分解させてPtを基板上に堆積さ

3

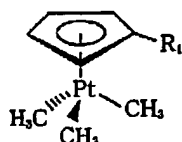
せるPt-MOCVD法により、高純度Pt膜を容易かつ効率的に形成する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1の高純度Pt膜の形成方法は、有機Pt化合物の蒸気の分解により生じたPtを基板上に堆積させてPt膜を形成する方法において、該有機Pt化合物として、下記一般式で表される化合物を用いると共に、該有機Pt化合物の蒸気に波長240nm以上の光を照射して該有機Pt化合物を分解させることを特徴とする。

【0010】

【化3】



(式中、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>又は-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を示す。)

【0011】請求項2の高純度Pt膜の形成方法は、請求項1の方法において、有機Pt化合物を有機溶媒に溶解した溶液をキャリアーガスと共に加熱することにより該有機Pt化合物を気化させ、これにより得られた有機Pt化合物の蒸気を、内部に基板を載置した成膜室に導入すると共に、該有機Pt化合物の蒸気に光を照射することを特徴とする。

【0012】請求項3の高純度Pt膜の形成方法は、請求項2の方法において、該有機溶媒がエーテル、脂肪族炭化水素或いはこれらの混合溶媒であることを特徴とする。

【0013】請求項4の高純度Pt膜の形成方法は、請求項3の方法において、該有機溶媒がテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグリム、ペンタン、ヘキサン及びヘプタンよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合溶媒であることを特徴とする。

【0014】請求項5の高純度Pt膜の形成方法は、請求項2ないし4のいずれか1項の方法において、成膜室及び基板の温度が150℃以下であることを特徴とする。

【0015】以下に図面を参照して本発明を詳細に説明する。

【0016】図1は本発明の高純度Pt膜の形成方法の実施に好適な装置の一例を示す構成図である。

【0017】図1中、1はチャンパー（成膜室）であり、内部にヒーター2を有し、ヒーター2上に基板3が載置される。また、チャンパー1の上部には石英窓4が設けられており、光5を内部の基板3に向けて照射できるように構成されている。このチャンパー1内は圧力計6及びニードルバルブ7を備える配管8により真空引きされる。

【0018】9は原料容器であり、有機Pt化合物を有

4

機溶媒に溶解した液が内蔵されている。10は気化室である。

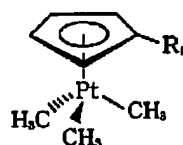
【0019】11、12はキャリアーガスの導入管であり、導入管11からのキャリアーガスは、原料容器9内に導入され、原料溶液を配管13より気化室10に搬送する。気化室で気化して蒸気となった有機Pt化合物は、更に、導入管12からのキャリアーガスにより配管14を経てチャンパー1内に供給される。チャンパー1内において、光5を照射されることにより、原料有機Pt化合物の蒸気が光分解し、これにより発生したPtが、加熱された基板3上に堆積してPt膜を形成する。なお、15、16はガス流量調節装置、17は溶液流量調節装置であり、18、19はニードルバルブである。原料容器9、気化室10及び配管13、14等の蒸気発生設備は、恒温槽20内に設置されている。

【0020】このような本発明の方法において、用いる波長240nm以上の紫外光の光源としては特に制限はないが、通常の場合、KrF、XeCl、XeF等を光源とする240～360nm、10～100Hz、1～50mJ/cm<sup>2</sup>の光が好適に使用される。

【0021】本発明において、光分解に用いる原料有機Pt化合物としては、紫外光照射により配位子を分解させることなく低温で、Ptと配位子との結合が切断され、高速にPtを析出させることができ、低温で高純度なPtを得ることができることから、下記一般式で表されるものを用いる。

【0022】

【化4】



(式中、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>又は-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を示す。)

【0023】また、このような有機Pt化合物を溶解する有機溶媒としては、波長240nm以上の紫外線領域に大きな吸収をもたず、不活性な溶媒であることから、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジグリム等のエーテル、或いは、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素が好ましく、これらの溶媒を適宜混合して用いることにより、蒸発速度やPt錯体の安定性の調整を図ることも可能である。

【0024】本発明に係る有機Pt化合物は、このような有機溶媒に、5～50重量%程度の濃度で溶解して原料溶液とするのが好ましく、気化温度30～100℃程度で容易に気化させることができる。

【0025】一方、キャリアーガスとしてはH<sub>2</sub>、Ar、He、N<sub>2</sub>またはこれらの混合ガス等を用いることができる。

【0026】原料溶液やキャリアーガスの流量は、その

他の温度や波長等の条件との組み合わせで、必要とされる成膜速度等に応じて適宜決定される。

【0027】Pt膜を形成させる基板は、用途に応じて適宜選定され、通常の場合、半導体デバイス用途であればSi基板、GaAs基板、GaN基板等を、また、フォトマスク用途であれば、石英ガラス基板、液晶ディスプレイ用途であれば、パイコールガラス基板、無アルカリガラス基板等を用いることができる。

【0028】本発明においては、基板及び成膜室内の温度は、有機Pt化合物の配位子の分解によるPt膜純度の低下を防止するために150℃以下とするのが好ましい。この成膜温度は過度に低いと成膜速度が低下して成膜効率が悪くなることから、特に100~150℃とするのが好ましい。

【0029】なお、成膜圧力は10torr以下とする。

【0030】このような本発明の方法によれば、通常の場合、150℃以下の温度で100~500nm/minの成膜速度にて、不純物としての炭素含有量1重量%以下の高純度Pt膜を形成することができる。

【0031】

【作用】本発明に係る有機Pt化合物であれば、従来の光分解MOCVD法に用いられている前記Pt(hfac)<sub>3</sub>に比べて、波長240nmの光照射により配位子を分解させることなく低温で、Ptと配位子間の結合が切断され、高速にPtを析出することができる。

【0032】従って、波長240nm以上の光により前記特定の有機Pt化合物を分解する本発明の光分解MOCVD法によれば、150℃以下の低温で高速成膜が可能となり、配位子の分解による膜純度の悪化を防止して、高純度のPt膜を効率的に成膜することができる。

【0033】因みに、波長240nm未満の短波長光では、有機Pt化合物の配位子の分解を生起させ、得られるPt膜中の炭素不純物量が増え、好ましくない。

【0034】請求項2の方法によれば、有機Pt化合物の有効利用効率を上げて、Pt膜を効率的に成膜することができる。

【0035】即ち、有機金属化合物ガスの成膜室への供給方法としては、有機金属化合物を気化容器に入れ、これを加熱気化しキャリアガスと共に成膜室に導入する方法と、有機金属化合物を有機溶媒に溶解した溶液を、定量的に気化室に導入し、キャリアガスと共に加熱、気化させた後、成膜室に導入する液体供給法が知られているが、後者の方法は、前者に比べ、気化時に分解する有機金属化合物の量を減らし、有機金属化合物の利用効率を向上させることができ、その上、有機金属化合物ガスの成膜室への供給量の定量性においても優れている。

【0036】しかしながら用いる有機溶媒によっては、有機金属化合物の蒸発特性を妨げる溶媒、有機金属化合物の光励起分解を妨げる溶媒、膜中に不純物として残り

やすい溶媒も有ることから、適切な有機金属化合物と溶媒、成膜方法の組み合わせを選ぶことが必要となる。

【0037】請求項3、特に請求項4の方法によれば、波長240nm以上の紫外線領域に大きな吸収をもたず、不活性な溶媒を用いて、Pt膜中の不純物量を増やすことなく安定かつ効率的な成膜を行え、また、これらの溶媒を混合使用することにより、有機Pt化合物の蒸発速度、Pt錯体の安定性を最適に調整することができる。

【0038】請求項5の方法によれば、150℃以下の反応温度で、高い成膜速度にて高純度なPt膜を確実に形成することができる。

【0039】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0040】なお、実施例及び比較例で用いた有機Pt化合物は次の通りである。

【0041】CpPtMe<sub>3</sub> : 前記一般式でR<sub>1</sub>=Hのもの

20 CpMePtMe<sub>3</sub> : 前記一般式でR<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>のもの

CpSiMe<sub>3</sub>PtMe<sub>3</sub> : 前記一般式でR<sub>1</sub>=Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>のもの

実施例1~13、比較例1~8

図1に示す装置により、本発明の光分解MOCVD法によりPt膜の形成を行った。表2、3に示す有機Pt化合物を表2、3に示す有機溶媒に20重量%の割合で溶解した原料溶液を、0.1cc/minの流量で送給し、一方、キャリアーガスとしてH<sub>2</sub>を表2、3に示す流量で送給し(配管12の流量は60sccm)、気化室において、表2、3に示す気化温度で気化させた後、蒸気を、基板としてSi(111)基板を載置したチャンパー内に導入し、表2、3に示す基板温度及び圧力にて表2、3に示す光を照射してPt膜を形成した。

【0042】成膜速度及び膜純度(炭素含有量(重量%))は表2、3に示す通りであり、波長240nm以上の光を照射する本発明の方法によれば150℃以下の低い反応温度で高純度Pt膜を高い成膜速度にて形成することができることがわかる。

40 【0043】一方、波長240nm未満の光を用いた比較例1~5では、高純度Pt膜を形成することはできなかった。また、従来の有機Pt化合物を用いた比較例6~8では、有機Pt化合物の配位子の分解のために、膜純度が低下している。

【0044】なお、実施例10~13においては、有機溶媒と有機Pt化合物との適合性が十分でないために、膜純度が若干劣るものとなっている。

【0045】

【表2】

例	有機Pt化合物	溶媒	H <sub>2</sub> 流量 (sccm)	気化温度 (°C)	光源	基板温度 (°C)	成膜圧力 (torr)	成膜速度 (nm/min)	膜純度
実施例	1 CpPtMe <sub>3</sub>	THF	50	30	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.2	400	C<1%
	2 CpPtMe <sub>3</sub>	ジメチル	50	30	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	100	0.2	420	C<1%
	3 CpPtMe <sub>3</sub>	ジグリム	70	30	KrF 254nm 35Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.2	410	C<1%
	4 (CpMe)PtMe <sub>3</sub>	THF	60	35	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.2	340	C<1%
	5 (CpMe)PtMe <sub>3</sub>	ジメチル	60	35	KrF 254nm 35Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	100	0.2	310	C<1%
	6 (CpMe)PtMe <sub>3</sub>	THF10%+ヘキサン90%	80	35	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.2	380	C<1%
	7 (CpSiMe <sub>3</sub> )PtMe <sub>3</sub>	ベンゼン10%+ヘキサン90%	70	40	KrF 254nm 35Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.1	330	C<1%
	8 (CpSiMe <sub>3</sub> )PtMe <sub>3</sub>	ヘキサン	70	40	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	100	0.1	325	C<1%
	9 (CpSiMe <sub>3</sub> )PtMe <sub>3</sub>	ヘプタン	80	40	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.1	310	C<1%
	10 CpPtMe <sub>3</sub>	ベンズアルデヒド	50	30	KrF 254nm 35Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.2	380	C=8%
	11 CpPtMe <sub>3</sub>	スチレン	50	30	KrF 254nm 35Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	100	0.2	300	C=9%
	12 (CpMe)PtMe <sub>3</sub>	ベンズアルデヒド	70	30	KrF 254nm 35Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.2	360	C=7%
	13 (CpSiMe <sub>3</sub> )PtMe <sub>3</sub>	ベンズアルデヒド	70	40	KrF 254nm 35Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.1	330	C=12%

【0046】

\* \* 【表3】

例	有機Ag化合物	溶媒種	気化温度 (°C)	光源	基板温度 (°C)	成膜圧力 (torr)	成膜速度 (nm/min)	膜純度	膜の均一性
実施例	1 Ag(hfac) (PMe <sub>3</sub> )	THF	80	KrF 254nm 35Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.2	500	C<1%	均一
	2 Ag(hfac) (PMe <sub>3</sub> )	ジメチル	80	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	100	0.2	520	C<1%	均一
	3 Ag(hfac) (PMe <sub>3</sub> )	ジグリム	80	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.2	510	C<1%	均一
	4 Ag(hfac) (BTMSE)	THF	65	KrF 254nm 35Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.2	640	C<1%	均一
	5 Ag(hfac) (BTMSE)	ジメチル50%+ヘキサン50%	65	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	100	0.2	610	C<1%	均一
	6 Ag(hfac) (BTMSE)	ジグリム	65	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.2	680	C<1%	均一
	7 Ag(hfac) (BDMESA)	THF	70	KrF 254nm 35Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.1	530	C<1%	均一
	8 Ag(hfac) (BDMESA)	ジメチル	70	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	100	0.1	525	C<1%	均一
	9 Ag(hfac) (BDMESA)	ジグリム	70	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.1	510	C<1%	均一
	10 Ag(hfac) (t-BuNC)	THF	70	XeCl 308nm 40Hz 5mJ/cm <sup>2</sup>	150	0.1	510	C<1%	均一

【0047】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の高純度Pt膜の形成方法によれば、光を用いて、低い反応温度にて、高純度Pt膜を容易かつ効率的に形成することができる。特に、本発明の光分解MOCVD法によれば、例えば、レーザーのスキニングによる直接描写やマスクパターンの転写により、高純度Ptの回路パターンを直接基板上に容易かつ高精度に形成することができ、その工業的有用性は極めて大である。

【0048】請求項2の方法によれば、有機Pt化合物の高い有効利用効率のもとに、Pt膜の形成を行える。

40 【0049】請求項3、特に請求項4の方法によれば、有機Pt化合物に最適な有機溶媒を用いて、効率的な成膜を行え、また、蒸発速度のコントロール、有機Pt化合物の安定性の適正化等も容易に行える。

【0050】請求項5の方法によれば、高純度のPt膜を確実に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高純度Pt膜の形成方法の実施に好適な装置の一例を示す構成図である。

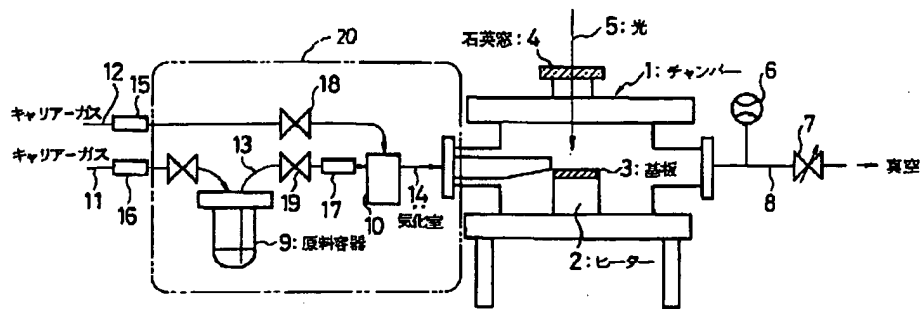
【符号の説明】

50 1 チャンバー

- 2 ヒーター
- 3 基板
- 4 石英窓
- 5 光
- 6 圧力計

- 7 ニードルバルブ
- 9 原料容器
- 10 気化室
- 20 恒温槽

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小木 勝実  
 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
 マテリアル株式会社中央研究所内